

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-095724
(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01S 5/323

(21)Application number : 2002-252837
(22)Date of filing : 30.08.2002

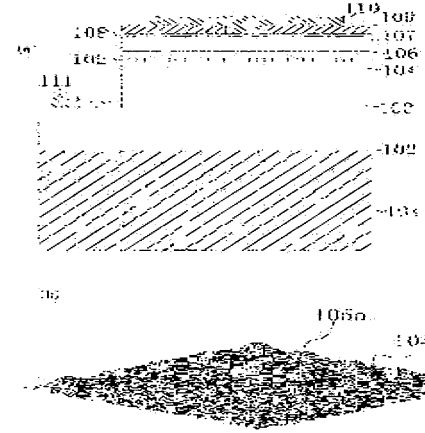
(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
(72)Inventor : MATSUOKA TAKASHI
OKAMOTO HIROSHI

(54) SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor light-emitting device using nitride semiconductor materials such as InGaAlN with better characteristic and in the state of being easy to manufacture.

SOLUTION: On a cladding layer 104, an active layer 105 is formed. The active layer 105 is a layer of structure where a plurality of island-shaped parts 105a consisting of InN are arrayed on the same plane, and each island-shaped part 105a is formed to have e.g. a diameter of about 2nm and a height of about 1nm. By saving the dimensions of the island-shaped parts 105a to be not larger than widening of an electronic wave function, a quantum effect is obtained. With the dimensions of the island-shaped parts 105a, the light-emitting wavelength of the semiconductor light-emitting device by the active layer 105 is almost decided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-95724

(P2004-95724A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl.⁷H01L 33/00
H01S 5/323

F I

H01L 33/00 C
H01S 5/323 G1O

テーマコード(参考)

5F041
5F073

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2002-252837(P2002-252837)
(22) 出願日 平成14年8月30日(2002.8.30)

特許法第30条第1項適用中請有り 2002年3月27日 社団法人応用物理学会発行の「2002年(平成14年)春季 第49回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第1分冊」に発表

(71) 出願人 000004226
日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(74) 代理人 100064621
弁理士 山川 政樹
(72) 発明者 松岡 隆志
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
(72) 発明者 岡本 浩
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
Fターム(参考) 5F041 AA41 AA47 CA04 CA05 CA13
CA22 CA34 CA40 CA47 CA65
CA92 CA98 CB03 CB13 FF01

最終頁に続く

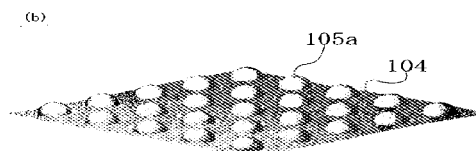
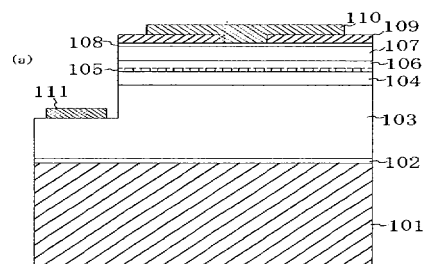
(54) 【発明の名称】 半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 InGaAlNなどの窒化物半導体材料を用いた半導体発光素子を、より特性が良くより製造しやすい状態で提供できるようにする。

【解決手段】 クラッド層104の上に、活性層105が形成されている。活性層105は、InNからなる複数の島状部分105aが同一平面に配列された構造の層であり、島状部分105aは、例えば、径が2nm程度高さ1nm程度の大きさに形成されている。このように、島状部分105aの寸法を電子の波動関数の広がり以下とすることで、量子効果が得られるようになる。また、この島状部分105aの寸法によって、活性層105による半導体発光素子の発光波長がほぼ決定される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に形成された第1導電形の第1半導体層と、
この第1半導体層上の同一平面に配列された複数の島状部分よりなる層から構成された活性層を含む発光構造と、
この発光構造上に形成された第2導電形の第2半導体層と
を少なくとも備え、
前記島状部分は、 $I \cap \Gamma - x - Y G \alpha x A \mid Y N$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X + Y < 1$) から構成されたものである
ことを特徴とする半導体発光素子。

10

【請求項2】

請求項1記載の半導体発光素子において、
前記島状部分は、各々が離散した状態に配列されているものである
ことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項3】

請求項1または2記載の半導体発光素子において、
前記同一平面に配列された複数の島状部分よりなる層は、前記島状部分よりバンドギャップエネルギーの大きい $I \cap \Gamma - x - Y G \alpha x A \mid Y N$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X + Y \leq 1$) からなるバリア層に覆われている
ことを特徴とする半導体発光素子。

20

【請求項4】

請求項3に記載の半導体発光素子において、
前記活性層は、前記同一平面に配列された複数の島状部分からなる層と、前記バリア層とが複数積層された積層構造体である
ことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体発光素子において、
前記島状部分は、 $I \cap N$ から構成されたものである
ことを特徴とする半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体層から構成された半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

赤色、黄色、緑色、青色などの光を発する半導体発光素子の発光層（活性層）は、一般に二次元に連続して広がった半導体層から構成されている。この発光層をバルクの半導体層から構成する場合、用いる半導体材料は、発光波長に対応したバンドギャップエネルギーを持ち、また、結晶層が二次元方向に成長するものであることが前提となる。しかしながら、任意の波長で発光する半導体発光素子を作製しようとしても、結晶成長における二次元成長及び材料の選択の観点から、適当な材料が存在しない場合が多くある。

40

【0003】

一方、発光を量子井戸構造の半導体層から構成する場合、量子井戸構造の量子準位が発光波長に対応することになり、井戸層のバンドギャップエネルギーは、バリア層のバンドギャップエネルギーより小さい必要がある。この場合にも、得ようとする発光波長によっては、これを実現するための井戸層とバリア層の材料選択が困難な場合があった。更に、非常に薄い井戸層を必要とする場合、結晶成長技術の関与で、井戸層とバリア層の組み合わせやこれらの組成によっても、連続した膜を形成することが困難な場合がある。これは、薄い結晶の膜を積層しようとする場合、各層の間の格子不整合率と、各層の材料の弾性定数によって、連続した膜で結晶層が成長する臨界膜厚が決定されるためである。

50

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

以上説明したように、従来の半導体発光素子では、任意の波長の光を発する発光素子の構造設計上、種々の制限があり、実現が困難な波長域があった。また、素子が作製できたとしても、発光効率が低く、作成歩留りが低く、また、素子の寿命が短いという実用に耐えない状態であった。

このような状況について、より詳細に説明する。はじめに、可視光領域の発光素子における従来技術の問題点について述べる。まず、従来では、波長670nmより短い青色、緑色、黄色などの発光ダイオード（以下、LEDと記す）の特性が低いという問題があった。従来、青色のLEDと緑色のLEDについては、InGaNを井戸層とする量子井戸構造で作製されて既に市販されている。

【0005】

ところが、これらに用いられているInGaNは、例えばInGaNからなる井戸層の中で相分離を生じ、組成比の異なる微小な複数の領域（ドット）が存在していることが確認されている。このドットは、各々大きさが異なっているため、結果として得られる発光のスペクトル幅が広がっている。

また、従来の可視光領域の発光素子においては、品質の良い黄色のLEDが得られていないという問題もあった。従来のInGaNを用いた黄色LEDでは、得られる発光が青や緑より一桁以上弱い。これは、黄色領域では、InGaNの相分離が激しく起こり、結晶性が不良になるためである。

【0006】

一方、InGaNAlPから構成された黄色のLEDが、アメリカ合衆国を中心として、既に交通信号機の黄色に一部使われている。しかしながら、InGaNAlPの材料を用いた場合、黄色の波長域では、発光層（活性層）とP形の領域のクラッド層（キャリア閉じ込め層）とのヘテロ構造中の伝導帯のバンド不連続ΔEcが小さい。このため、注入した電流の光への変換効率が低くなるという問題がある。また、InGaNAlP系の材料を用いた発光素子は、発光の面から見ると、無効な電流が発熱を引き起こすため、この熱による素子劣化の問題も生じている。

【0007】

加えて、可視光領域の発光素子における従来技術の問題として、実用的な半導体レーザが実現されていないという問題がある。例えば、680nm台より長い波長域の半導体レーザであれば、実験室レベルで作製されているが、青から色の波長域では、LEDを作製できても、実用レベルのレーザが作製できていない。従来からある半導体材料では、低値電流で発振する素子構造を構成することが困難なためである。

【0008】

これに対し、660nmの波長域のレーザは、InGaNAlP系材料を用いて実用化されている。しかし、この場合でも、発光層とクラッド層（キャリア閉じ込め層）間での伝導帯のバンド不連続ΔEcが小さいため、P形クラッド層にMulti-Quantum Barrier（通称、MQB）と呼ばれる多重量子井戸からなる電子波干渉による電子の反射器を用いて電子のオーバーフローを防止している。しかし、MQBを用いると、伝導帯に多数のバンド不連続が存在するため、素子の駆動電圧が高くなる。

【0009】

また、活性層の多重量子井戸の層数は通常1～8層であるのに対し、多重量子井戸の層数がMQBでは数十層程度必要であり、また、各層の厚さの誤差が10分の1nmオーダーでなければならない。このように、上述した従来の素子では、発光素子の活性層となる多重量子井戸に比較して、MQBの作製が困難であることも問題となっている。

【0010】

他方、光通信用光源として用いられている半導体発光素子においても、つぎに示すような問題があった。例えば、石英系ガラスファイバを伝送媒体とする光通信における波長域は、古くは0.8μm帯が用いられる場合もあったが、現在では、1.3～1.5μm帯が

10

20

30

40

50

主流である。これら光通信光源には、波長の安定性が要求される。波長域 $1.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 帯の光通信光源としては、 InGaAsP 、 AlAs 、及び P などの元素からなる結晶で構成された半導体レーザが用いられている。特に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$) (以下、 InGaAsP と記す) は、半導体レーザによく用いられている材料である。

【0011】

ところが、 InGaAsP 系の材料を用いた半導体レーザの必須構造であるヘテロ構造を構成すると、バンド構造における伝導帯でのバンド不連続が小さいため、素子の使用温度の影響を受けやすい。このため、現状では、上記材料を用いた半導体レーザは、実用上重要な特性の一つである特性温度が低いという問題があった。この特性温度は、値電流との関係が以下の式で示される。

【0012】

$$I_{\text{th}} = I_0 \cdot e \times P(T/T_0)$$

なお、上式において、 I_{th} は、温度 T における値電流であり、 I_0 は絶対零度での値電流である。

【0013】

従来からある InGaAsP 系レーザでは、 T_0 の値は $40 \sim 60 \text{ K}$ である。 T_0 がこのように小さい理由は、材料にあり、 InGaAsP が、大きなオージェ効果を有するためである。大きなオージェ効果を有すると、使用環境の温度が高いほど、上記材料で構成された活性層において発生した電子は、結晶格子にエネルギーを与え、また近隣の電子を励起し、非発光再結合する。価電子帯でも同様な効果が起きる。

【0014】

特に、閃亜鉛鉱型結晶構造の InGaAsP 系材料では、価電子帯の Γ 点におけるヘビーホールとライトホールとの間のエネルギーギャップ、すなわちスピンスプリット・オフ・エネルギー ΔSP が小さいため、オージェ効果が大きい。この結果、 InGaAsP 系材料を用いた半導体レーザは、温度特性が良くない。このため、 InGaAsP 系からなる半導体レーザを使用する場合、使用環境の温度が高くなると、値電流も高くなる。従って、上記半導体レーザ(素子)の温度は、環境温度の高温化に加え、高くなる動作電流による発熱でより高くなり、素子温度の高温化に伴って、素子の発光波長が長くなる。

【0015】

光通信では、通信に用いている光の波長変化は、光ファイバ中での光伝送速度の波長分散のために、通信特性の劣化につながる。このような状態では、例えば、長距離通信の場合に、送信側での時系列の2個の光パルスが、受信側では区別がつかなくなることになる。また、大容量のデータを伝送する場合には、光パルスの間隔が狭いため、短距離伝送であっても、送信側で発した時系列の2個のパルスが受信側で区別がつかなくなる。また、波長多重通信(いわゆる WDM)の場合、用いる波長の間隔が $1 \sim 10 \text{ nm}$ 程度と狭いため、光源の波長が変動すると、混信の原因となる。

【0016】

これらのように、光通信においては、通信光の波長変化は、大きな問題となり、波長の安定性が極めて重要である。このため、実際の光通信では、ヘルチエ素子などに光源となる半導体レーザを搭載し、温度制御をしている。これにより、動作温度の安定化を実現し、波長の安定性を確保している。従って、現状では、通信システムの信頼性確保のため、ヘルチエ素子などの温度制御手段の信頼性も重要な項目となっている。また、ヘルチエ素子の搭載コスト、ヘルチエ素子制御回路のコスト、及びヘルチエ素子用電力供給が、通信システムのコスト上昇を招いている。加えて、ヘルチエ素子の存在により、部品点数が増加し、通信システム全体としての信頼性の低下を招いている。

【0017】

また、前述した材料系を用いた従来の光通信光源では、高い出力が得られていないという問題もあった。光通信システムでは、光源の高出力も望まれている。当然のことながら、光源の光出力が高ければ、伝送距離は伸びる。また、大容量通信の場合には、信号の光

10

20

30

40

50

パルス幅が狭いので、信号対雑音比 (S/N) の良い通信のために、光パルスのエネルギーを大きくする必要があり、パルス幅の狭い光パルスのエネルギーを大きくするためには、光出力の大きな光源が必要である。このため、大電力の注入が可能な光源 (半導体発光素子) が必要とされている。

【0018】

ところが、従来からある $InGaAsP$ 系の材料を用いると、図12に示すように、半導体レーザを構成するダブルヘテロ構造における伝導帯でのバンド不連続 ΔE_c が小さいため、大電流注入下ではキャリヤ・オーバーフローが容易に起きる。キャリヤ・オーバーフローは、キャリヤが、発光層で発光再結合することなく、発光層を通過してしまいう現象であり、図12では、キャリヤである電子が、 n 形キャリヤ閉じ込め層から発光層を通過して P 形キャリヤ閉じ込め層へ通り抜けてしまいう現象を示している。

10

【0019】

このように、従来の $InGaAsP$ 系の材料を用いた半導体レーザでは、大きな電流を注入しても光出力は高まらず、発熱を生じるだけであつた。これを改善するため、発光層に隣接する P 形キャリヤ閉じ込め層に Al が添加された化合物半導体を用いる試みがある。これにより、伝導帯でのバンド不連続が多少大きくなり、半導体レーザの特性が改善されている。しかし、この技術による半導体レーザの光出力は、 $1.55\mu m$ 帯で $100mW$ 台に留まっている。

【0020】

上述した2つの問題に加え、従来の $InGaAsP$ 系材料を用いた半導体発光素子では、希土類としてエルビウムが添加された $1.55\mu m$ 帯の光ファイバ増幅器の最も励起効率の良い波長である $1.48\mu m$ で発光する素子を実現することが非常に困難であつた。この理由は、 $1.55\mu m$ 帯の波長域で発光する結晶の組成が、 $InGaAsP$ 系において熱力学的非混和領域にあるためである。非混和領域にある結晶を無理に得るためには熱力学的に非平衡な条件で成長する必要がある。熱平衡では条件で非混和領域にある結晶を得ることができたとしても、熱平衡条件で成長した結晶に比較して結晶性が悪い。実際に素子が作製されているが、結晶性が良くないため、光出力は小さく、発光効率も低く、素子寿命も短い。

20

【0021】

以上に説明したように、所望とする発光波長が得られる実用的な半導体発光素子を得ようとする、 $InGaAsP$ 系の材料を用いた場合、バンド不連続 ΔE_c が小さいことによる様々の問題がある。これに対し、 $InGaAlN$ 系の材料は、バンド不連続 ΔE_c が大きいので、 $InGaAsP$ 系の材料における問題を解消することができ、可能性を有している。しかしながら、 $InGaAlN$ 系の材料を用いようとする場合、つぎに示すような問題がある。

30

【0022】

$InGaAlN$ などの $InGaAlN$ 系の材料は、 InP や $GaAs$ また $ZnSe$ などの半導体材料と比較し、結晶成長において二次元成長よりも三次元成長が起きやすい材料である。このため、連続膜の成長が難しいものとなっている。また、 $InGaAlN$ 系の同一材料からなる基板が得られていないことも、結晶成長を困難なものとしている。現状では、本来三次元成長が起きやすい状態である上に、下地との格子不整合が抑制されない状態であるため、 $InGaAlN$ 系の材料は、島状に成長しやすく、このことも連続膜の成長を困難にしている。

40

【0023】

格子不整合が大きいことは、高密度の転位の発生源となっており、現在得られている $InGaAlN$ 系の材料の半導体層における転位密度は、 $10^{10} \sim 10^{12}/cm^2$ と、前述した他の半導体材料の $10^4/cm^2$ に比較して遙かに多いものとなっている。この転位密度は、発光に関しては内部量子効率の低下を引き起こしている。

【0024】

半導体レーザにおいては、内部量子効率の低下は、値電流の上昇に直接つながり問題と

50

なる。InGaAlN系などの窒化物材料は、レーザ発振に必要なキャリアの反転分布の発生までの注入キャリア量が理論的に多い材料である。従って、転位密度が高い状態がますます値電流を高くしている。これらのことが、現在の窒化物半導体を用いた半導体レーザの素子寿命が、10000時間あまりにしか達していない原因となっている。

【0025】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、InGaAlNなどの窒化物半導体材料を用いた半導体発光素子を、より特性が良くより製造しやすい状態で提供できるようにすることを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る半導体発光素子は、基板上に形成された第1導電形の第1半導体層と、この第1半導体層の上の同一平面に配列された複数の島状部分よりなる層から構成された活性層を含む発光構造と、この発光構造上に形成された第2導電形の第2半導体層とを少なくとも備え、島状部分は、例えばInNなど、 $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x, y \leq 1, 0 \leq x+y < 1$) から構成されたものである。

この半導体発光素子によれば、活性層が、オージェ効果の小さいInGaAlN系の材料からなる複数の島状部分から構成され、InGaAlN系の材料が結晶成長しやすい分離した構造となっている。

【0027】

上記半導体発光素子において、島状部分は、各々が離散した状態に配列されているものである。

また、上記半導体発光素子において、同一平面に配列された複数の島状部分よりなる層は、島状部分よりバンドギャップエネルギーの大きい $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x, y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$) からなるバリア層に覆われている。上記半導体発光素子において、活性層は、同一平面に配列された複数の島状部分からなる層と、バリア層とが複数積層された積層構造体であってもよい。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

<実施の形態1>

図1は、本発明の実施の形態における半導体発光素子の構成例を概略的に示す断面図(a)及び部分を示す斜視図(b)である。ここでは、LED(発光ダイオード)を例にして説明する。図1に示すLEDは、まず、厚さ880 μm の(0001)面サファイア(A₁O₃の結晶)からなり、表面及び裏面の両面が鏡面に研磨された単結晶基板101の表面に、Ga₂Nからなる膜厚20nmのパッファ層102、Siが添加されたn形のGa₂Nからなる膜厚4 μm の電極層103、Siが添加されたn形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nからなる膜厚0.5 μm のクラッド層(第1半導体層)104を備えている。なお、単結晶基板101は、サファイアに限るものではなく、例えば、炭化シリコン(SiC)や、酸化亜鉛(ZnO)やリチウムガレート(LiGaO₂)などの結晶から構成するようにしてもよい。

【0029】

また、クラッド層104の上には、図1(b)に示すように、活性層105が形成されている。活性層105は、InNからなる複数の島状部分105aが同一平面に配列された構造の層であり、島状部分105aは、例えば、径が2nm程度高さ1nm程度の大きさで形成されている。このように、島状部分105aの寸法を電子の波動関数の広がり以下とすることで、量子効果が得られるようになる。また、この島状部分105aの寸法によって、活性層105による半導体発光素子の発光波長がほぼ決定される。なお、島状部分105aの大きさは、電子の波動関数の広がり以下に制限するものではなく、より大きな寸法としてもよい。

【0030】

なお、図1(b)では、島状部分105αを半球形状としているが、これに限るものではない。円柱や角柱などの形状であってもよい。また、図1(b)では、島状部分105αが等間隔で配列されているようにしたが、これに限るものではなく、各島状部分105αの間隔が、不均一な状態で配置されていてもよい。また、各島状部分105αは、各々が完全に分離した状態に形成されていても良い。島状部分105αを構成するInNの薄い膜でつながった状態に形成されていても良い。なお、各島状部分105αは、ほぼ同じ寸法に形成されているものである。

【0031】

以上のように複数の島状部分105αから構成された活性層105は、ノンドープのGaNからなる膜厚10nmの成長カバー層(バリア層)106により覆われている。

また、成長カバー層106の上には、Mgが添加されたP形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nからなる膜厚0.5μmのクラッド層(第2半導体層)107、Mgが添加されたP形のGaNからなる膜厚0.1μmのコンタクト層108が形成されている。また、コンタクト層108の上には、電流注入領域を制限するための直径20μm程度の略円形の開口窓を備えたSiO₂からなる電流制限絶縁層109が形成されている。

【0032】

また、電流制限絶縁層109の上には、上記開口窓を介してコンタクト層108に接触するP形金属電極110が形成されている。P形金属電極110は、コンタクト層108に直接接触する膜厚50nmのニッケル層と、この上に形成された膜厚200nmの金層との積層構造となっている。なお、電極層108は、この上の各層を一部エッチングすることによって形成された露出領域を備え、この露出領域にn形金属電極111を備えている。n形金属電極111は、上記露出領域に直接接触する膜厚50nmのアルミニウム層と膜厚200nmの金層との積層構造となっている。

【0033】

つぎに、図1に示した本実施の形態における半導体発光素子の製造方法について説明する。まず、各結晶層を形成するための結晶成長には、縦型成長炉を有する有機金属気相成長装置を用いる。また、室素原料は、アンモニアを用い、キャリアガスには水素ガスを用いる。また、成長圧力は常圧とする。

【0034】

はじめに、基板温度を1050°とし、サファイアからなる結晶基板101の表面をアンモニア雰囲気中で窒化した後、基板温度を550℃とし、GaNを成長させたバッファ層102を形成する。このGaNの成長において、ガリウム原料には比較的低いトリエチルガリウム(TEG)を用いる。引き続き、単結晶基板101を1050℃で9分間アニールし、バッファ層102の単結晶化を行う。

【0035】

つぎに、単結晶基板の温度を1020℃とし、Siが添加されたn形のGaNおよびSiが添加されたn形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nを順次成長させ、電極層108、クラッド層104を形成する。これら気相成長におけるアルミニウム原料は、トリメチルアルミニウム(TMA)を用い、ガリウム原料は比較的高いトリメチルガリウム(TMGa)を用いる。また、Siを各層に添加させるためには、水素で希釈した濃度1PPmのシラン(SiH₄)ガスを用いる。

【0036】

次いで、クラッド層104の上にInNを島状に成長させて複数の島状部分105αからなる活性層105を形成する。この島状部分105αの形成では、まず、クラッド層104の上に膜状あるいは膜状に近い状態でInNを成長させる。このInN成長においては、InNの固相上の室素平衡蒸気圧が高いので、基板温度を500℃とする。また、この気相成長におけるインジウム原料としては、トリメチルインジウム(TMI)を用いる。これらの成長にあたっては、金属Inの析出を防止して高品質InNを成長するために、アンモニアとTMIとの比、すなわち、V/Iを660000とする。また、キャリアガス及びバブリングガスともに室素とする。これは、水素をキャリアガスとして用いる

と、アンモニアの分解が抑圧されるためである。

【0037】

以上のようにして、InNを膜状に成長させた後、この膜に対して窒素雰囲気において700℃・20分間の加熱処理を行う。この加熱処理により、膜状のInNの層が、複数の島状部分105αとなる。

また、つぎのようにして島状部分105αを形成するようにしてもよい。上述した原料ガスをを用い、金属インジウムの析出を防止して高品質InNを成長させ、かつ、下地上に吸着したインジウム原子のマイグレーションを促進させることを観点としてV/I比と成長速度を設計し、島状にInNを成長させる。

【0038】

次いで、活性層105に対するエッチングやこの層の結晶性の劣化を抑制するために、窒素キャリアガスを用いてInNと同じ成長温度である500℃でGaNを成長し、島状部分105αを覆うように成長カバー層105を形成する。成長カバー層105は、InNからなる複数の島状部分105αに対するバリア層となる。

【0039】

成長カバー層106を形成した後、基板温度を1020℃に上昇させて成長カバー層106の高品質化を図り、引き続き、Mgが添加されたP形Al_{0.1}GaN及びマグネシウムが添加されたP形GaNを順次成長させ、クラッド層107、コンタクト層108を形成する。Mgを添加するための原料としては、メチルカフタン・ビスシクロペンタ・ジエニルマグネシウム(MeCp₂Mg)を用いる。この原料は液体であり、一般に用いられている固体原料であるビスシクロペンタ・ジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)より、Mgの添加濃度の再現性が良い。

【0040】

クラッド層107、コンタクト層108を形成した後、これらの層の添加したMgの活性化を図るために、700℃の窒素雰囲気中で30分間アニールする。上述した各結晶層を形成した後、RFマグネトロン・スパッタ装置を用い、コンタクト層108の上にSiO₂からなる電流制限絶縁層109を形成し、これを公知のフォトリソグラフィ技術とエッチング技術とにより加工し、開口窓を形成する。

【0041】

電流制限絶縁層109に開口窓を形成した後、電子ビーム蒸着装置を用い、開口窓内を含む電流制限絶縁層109の上に、膜厚50nmのニッケル、膜厚100nmの金を順に蒸着して積層し、P形金属電極110となる金属層を形成する。この後、公知のフォトリソグラフィ技術により、金属層の上にノボラック系のポジ型フォトレジストのパターンを形成し、このパターンをマスクとして下層をエッチングし、電極層103に露出領域を形成する。このエッチングにおいて、例えば、結晶層のエッチングでは、塩素ガスを用いた反応性イオンエッチングにより行えばよい。

【0042】

上記露出領域を形成するエッチングを行い、フォトレジストのパターンを除去し、結晶基板101及びこの上に形成した構造体をクリーニングした後、電極層103の露出領域に膜厚50nmのアルミニウム、膜厚200nmの金を順に蒸着してこれらをパターニングし、n型金属電極111を形成する。

以上説明したことにより、n形金属電極111まを形成した後、これらを洗浄し、ダイヤモンド・スクライバを用いて単結晶基板101を所定の寸法に切断し、素子に切り出す。切り出した素子に所定の電流を印加して動作させれば、単結晶基板101の裏面側より発光光が得られる。

【0043】

上述したように、本実施の形態においては、活性層105を、島状に離散した複数の島状部分105αから構成するようにした。言い換えると、活性層105は、離散した量子井戸層の集合体あるいは、複数の量子ドットから構成されたものである。このように構成した半導体発光素子では、島状部分105αの形状と、島状部分105αを覆うように形成

10

20

30

40

50

されている層（成長カバ－層106）の組成と厚さに依存して発光波長が変化する。これは、InNからなる島状部分105aに対する三次元的に加わる圧力（静水圧）によって、島状部分105aを構成するInNのバンドギャップエネルギーが変化することによってしている。

【0044】

InNなどのInGaAlN系の材料では、InGaAsP系の材料以上に広い範囲に渡って格子定数が異なっており、組成を変化させた層で覆うことで大きな静水圧を容易に加えることが可能である。従って、島状部分105aのバンドギャップエネルギーを、InGaAsP系の材料と比較してより大きく変化させることが可能となる。このように大きくバンドギャップエネルギーを変化させることができれば、図1に示した本実施の形態の半導体発光素子によれば、InNのバンドギャップ波長である1.6μm近傍から紫外域に至る広い波長範囲の発光光を得ることが可能となる。

10

【0045】

ところで、島状部分105aは、InGaNなど他のInGaAlN系の材料から構成しても、上述と同様の効果が得られる。InNよりバンドギャップの大きいIn_{1-x-y}Ga_xAl_yN（0≤X、Y≤1、0≤X+Y<1）より島状部分105aを構成することで、より短波長の発光光の半導体発光素子が得られる。ただし、InGaNを用いた場合に比較し、島状部分105aをInNから構成することで、島状部分105aの製造における高い再現性や面内均一性などが得られる。これは、InN以外の例えばInGaNでは、これを気相成長させるときの各元素の気相中の組成と固相の組成とが大きく異なっていることを原因としている。

20

【0046】

例えば、InGaNを気相成長させるときの、供給原料の比率と結晶成長したInGaNの組成比との関係を調査した結果を図2に示す。トリメチルインジウム（TMI）とトリエチルガリウム（TEG）との供給比（TMI/（TMI+TEG））を変化させ、TMIの供給量を増加させると、InGaNにおけるInの比率が増加する。

【0047】

この気相と固相との関係が、成長温度500℃では、線形関係となっているが、成長温度を高くし、成長温度800℃の場合、高濃度のIn組成のInGaNを成長させる場合、気相と固相との関係は非線形となり、また、高温ほどインジウムの取り込まれ方が減少する。これは、InNにおける窒素の蒸気圧が、GaNにおける窒素の蒸気圧より5桁ほど高いことを原因としている。

30

【0048】

また、InGaNの場合、図3に示すように相分離がしばしば発生する。図3は、InGaAlNの非混和領域を実験と計算から求めた結果を示す特性図である（文献1：T. Matsuoka, "Phase Separation in Wurtzite In_{1-x-y}Ga_xAl_yN", MR8Intertnet J. Nitride Semicond. Res. 3, 54 (1998)）。図3では、600℃で成長するときのInGaAlNの非混和領域を一点鎖線で示し、800℃で成長するときのInGaAlNの非混和領域を実線で示し、1000℃で成長するときのInGaAlNの非混和領域を破線で示し、各線の内側の領域が非混和領域である。

40

【0049】

図3に示すように、熱平衡条件下では、成長できない組成領域、すなわち相分離が起こる広い領域がある。しかしながら、InNは、二元化合物であるため、上述したような相分離が原理的に起きない。この結果、InNを用いることで、島状部分105aの製造における高い再現性や面内均一性などが得られる。なお、図1では、活性層105を、複数の島状部分105aを1層としたが、これを成長カバ－層106を介して複数層積層するようにしてもよい。

【0050】

ここで、上述した実施の形態において用いたIn_{1-x-y}Ga_xAl_yN（0≤X、Y

50

≤ 1 , $0 \leq X + Y \leq 1$) について説明する。従来、色より長い波長域の光を得ようとする半導体発光素子に、 $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X + Y \leq 1$) を適用しようとする技術思想がなかった。これは、この材料系の中で最もバンドギャップ (E_g) の小さい材料は InN であり、この E_g が 1.9 ~ 2.1 eV とされていたためである。

【0051】

この E_g が測定された時代には、多結晶 InN しかなかった (文献 2: K. Osamura, K. Nakajima and Y. Murakami, Solid State Comm., 11 (1972) 617、文献 3: N. Puychevrie and M. Menoret, Thin Solid Films, 36 (1976) 141、文献 4: T. L. Tansley and C. P. Foley, J. Appl. Phys., 59 (1986))。

10

【0052】

これらの時代においては、反応性スパッタなどの方法により InN を形成しようとしたため、多結晶 InN しかなかった。 $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X + Y \leq 1$) を構成する化合物 AlN , GaN , InN の中で、 InN の固相上における窒素の平衡蒸気圧は、他より 5 桁高い (文献 5: T. Matsuo, H. Tanaka, T. Sasaki and A. Katsui, "Wide-Gap Semiconductor (In, Ga)N", International Symposium on GaAs and Related Compounds, (Karlsruhe, Japan, 1989): in Inst. Phys. Conf. Ser., 106, pp. 141-146)。

20

【0053】

このような特性の InN は、膜の形成を行う容器内の圧力を高くすることができない反応性スパッタなどの方法では、良質な結晶を形成することがほぼ不可能である。また、上述した時代においては、ガラス基板の上に InN の膜を形成しようとしたため、単結晶成長のための格子の情報得不到、単結晶を成長させることができない状態であった。

【0054】

以上のことに對し、発明者らは、1988年に、単結晶サファイア基板の上に、窒素圧を加えられる有機金属気相成長法 (以下、MOVPEと記す) を用いて、 InN の単結晶成長を試み、単結晶成長に世界で初めて成功した。1989年にこの結果を学会発表した (文献 6: 松岡隆志, 佐々木徹, 佐藤弘次, 勝井明憲, "MOVPE法による InN 薄膜成長", 第36回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 270 (1P-ZN-10) (1989))。

30

【0055】

しかし、この時の単結晶成長は結晶性が不十分であり、 InN の光学特性を得るには至らなかった。この後、発明者は種々の技術改良により、2001年に世界で初めて光学特性を測定できる良質の InN の単結晶成長に成功した (松岡隆志, 中尾正史, 岡本浩, 播磨弘, 栗本英治, 萩原恵美, " InN のバンドギャップ・エネルギー", 第49回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 392 (29P-ZM-1) (2002)、応用物理学会の原稿締切は、2002年1月8日。学会の開催は、3月27日~30日、発表日は3月29日)。

40

【0056】

上記良質な InN の単結晶成長のための第1の技術改良点は、サファイアからなる基板の上にサファイアと InN との中間の格子定数を持つ GaN を形成しておき、この GaN 層の上に InN を成長した点である。この場合、 GaN 層には結晶性の高さが要求される。このため、以下に示す点について、 GaN の成長条件の最適化を図った。

【0057】

1. サファイア基板表面の成長炉内でのクリーニング
2. サファイア表面のアモニアによる窒化

50

3. サファイアとGaNとの間の格子不整を緩和するためのバッファ層としての低温成長GaNの成長

4. 上記バッファ層の単結晶化を図るための高温アニール

5. 高温での高品質GaN成長

【0058】

また、技術改良の第2は、上記のようにして最適化を図られた条件で成長されたGaNの上で、InNの成長条件の検討を行ったことである。検討した項目は、成長温度、成長速度、V族原料とIn原料との比、及び成長炉中のガス流速等である。これらの各項目の検討結果として、ようやく、光学特性が測定可能なInNの成長に初めて至った。現在では、GaN層を介することなく、サファイア基板の上に直接InNの層を形成することが可能となっている。

10

【0059】

InNにおける成長条件と結晶性の関係の例として、室素原料であるアンモニアの成長炉への供給量とインジウム原料であるトリメチルインジウム(TMI)の供給量との比V/III(インジウム/アンモニア)を変えて成長したInNのX線回折スペクトルを図4に示す。図4は、 ω -2 θ スケールで示している。図4(a)、(b)に示すように、V/IIIを16000以下及びV/IIIを32000とした条件で形成した膜では、金属インジウムからの信号が見られる。これに対し、図4(c)に示すように、V/IIIを66000とした条件で形成した膜では、金属インジウムのピークは消失しており、金属インジウムが含まれていないことが判る。

20

【0060】

ここで、V/IIIを66000とした条件で形成したInN膜の特性を図5と図6に示す。図5は、形成した膜における、吸収の二乗と光子エネルギーとの関係を示す特性図である。図5に示すように、上記条件によるInN膜では、明確に吸収端が検出されている。この関係がほぼ直線的であることから、InNは直線遷移型であり、 E_g は0.8eVと推定できる。

【0061】

また、図6は、上記条件で形成したInN膜の室温で測定したフォトルミネッセンスを示すものであり、波長1.59 μ m(0.8eV)近傍で発光していることが判る。これら図5、4に示されている吸収及びフォトルミネッセンスの結果は、ともに上記条件で形成したInN膜の E_g が、0.8eVであることを示している。これらの結果から、InNの E_g は、0.8eV近傍にあると推定できる。

30

【0062】

以上述べた種々の技術改良と長年の努力により、初めて、単結晶InNの E_g が、旧来の測定結果の約半分である0.8eVであることが判明した。図7は、 $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x, y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$)の E_g と α 軸の格子定数 a との関係を示す特性図である。図7において、破線は旧来のデータであり、実線は発明者が求めたデータ($E_g = 0.8eV$)を反映した結果である。

【0063】

図5に示したようにInNの E_g が0.8eV近傍にあることから、InN、あるいは、 E_g の小さな $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x, y \leq 1, 0 \leq x+y < 1$)を井戸層(活性層)とし、これらより大きな E_g を有する材料 $In_{1-x'-y'}Ga_{x'}Al_{y'}N$ ($0 \leq x', y' \leq 1, 0 \leq x'+y' \leq 1$)をバリア層とする量子井戸構造を用い、活性層の厚さとこれらの層の組成を選択することにより、赤外から紫外までの発光を実現できる。

40

【0064】

このような構成の中で、活性層を複数の島状部分から構成し、これらを活性層(井戸層)と異なる組成の材料の層(バリア層)で覆うことにより、複数の島状部分に歪みを加えることができる。この歪みの大きさは、バリア層の組成と厚さによって制御できる。このことにより、複数の島状部分から構成された活性層におけるバンドギャップエネルギーを、

50

これをバルク半導体から構成した場合の値から変化させることが可能となる。また、活性層を構成する複数の島状部分の寸法を、電子の波動関数の広がり以下とする、すなわち量子ドットとすると、量子準位を利用することが可能となる。

【0065】

<実施の形態2>

つぎに、本発明の他の実施の形態について説明する。

図8は、本実施の形態における半導体発光素子の構成例を示す模式的な断面図である。この半導体発光素子は、3層の発光層を備えている白色発光ダイオードであり、図8では、結晶成長の膜厚方向に切断した断面を模式的に示している。この発光ダイオードは、まず、厚さ330 μm の(0001)面サファイア(Al_2O_3 の結晶)からなる単結晶基板801の上に、GaNからなる膜厚20nmのバッファ層802、Siが添加されたn形のGaNからなる膜厚4 μm の電極層803を備えている。なお、単結晶基板801は、サファイアに限るものではなく、例えば、炭化シリコン(SiC)や、酸化亜鉛(ZnO)やリチウムガレート(LiGaO₂)などの結晶から構成するようにしてもよい。

【0066】

また、電極層803の上には、Siが添加されたn形のInGaAlNからなるバリア層804、In_xGa_{1-x}Nからなる量子井戸となっている下部活性層805、InGaAlNからなるバリア層806、In_yGa_{1-y}Nからなる量子井戸となっている中部活性層807、InGaAlNからなるバリア層808を備えている。なお、下部活性層805と中部活性層807とにおいて、 $X < Y$ である。なお、バリア層806、808は、例えば、他の層より少ないSiが添加されたn⁻形としておけばよい。

【0067】

また、バリア層808の上にInNからなる複数の島状部分が同一平面に配列された構造の層から構成された上部活性層809が形成されている。

上部活性層809を構成する複数の島状部分は、例えば、図1(b)に示した島状部分105aと同様に、径が2nm程度高さ1nm程度の大きさに形成されている。このように、島状部分の寸法を電子の波動関数の広がり以下とすることで、量子効果が得られるようになる。また、この島状部分の寸法によって、上部活性層809による半導体発光素子の発光波長がほぼ決定される。なお、島状部分の大きさは、電子の波動関数の広がり以下に制限するものではなく、より大きな寸法としてもよい。

【0068】

なお、島状部分は半球形状に限るものではなく、円柱や角柱などの形状であってもよい。また、島状部分は、等間隔で配列されていてもよく、各島状部分の間隔が、不均一な状態で配置されていてもよい。また、各島状部分は、各々が完全に分離した状態に形成されていても良く、島状部分を構成するInNの薄い膜でつながった状態に形成されていても良い。なお、各島状部分は、ほぼ同じ寸法に形成されているものである。

【0069】

以上のように形成された複数の島状部分よりなる上部活性層809は、M β が添加されたP形のInGaAlNからなる膜厚0.5 μm のバリア層810で覆われ、バリア層810の上には、M β が添加されたP形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nからなる膜厚0.5 μm のクラッド層811、M β が添加されたP形のGaNからなる膜厚0.1 μm のコンタクト層812が形成されている。

【0070】

また、コンタクト層812の上には、直径20 μm 程度の略円形の開口窓を備えたSiO₂からなる電流制限絶縁層813が形成され、電流制限絶縁層813の上には、上記開口窓を介してコンタクト層812に接触するP形金属電極814が形成されている。P形金属電極814は、図示しないが、コンタクト層812に直接接触する膜厚50nmのパラジウム層と、この上に形成された膜厚30nmの白金層と、この上に形成された膜厚200nmの金層との積層構造となっている。

【0071】

10

20

30

40

50

なお、電極層803は、この上の各層を一部エッチング除去することによって形成された露出領域を構成し、この露出領域にn形金属電極815が形成されている。n形金属電極815は、図示しないが、上記露出領域に直接接触する膜厚50nmのチタン層と、膜厚80nmの白金層と膜厚200nmの金層との積層構造となっている。なお、上述した半導体発光素子は、前述した図1に示す実施の形態の半導体発光素子と同様な手法により製造することができる。

【0072】

このように構成した本実施の形態における半導体発光素子は、バリア層804と下部活性層805とバリア層806とで第1発光構造を形成し、バリア層806と中部活性層807とバリア層808とで第2発光構造を形成し、バリア層808と上部活性層809とバリア層810とで第3発光構造を形成している。

【0073】

各発光構造の発光波長は、後述するように、各活性層の組成や厚さを制御することによって、第1発光構造が最も短く、第3発光構造が最長としている。すなわち、光が出射する単結晶基板801に近い方の発光構造の発光波長が短くなるように（バンドギャップが大きくなるように）形成されている。従って、第3発光構造から放射された光は、第2発光構造と第1発光構造とに吸収されることなく、単結晶基板801の裏面から出射される。

【0074】

また、第2発光構造から放射された光において、第1発光構造側へ出射された光は、第1発光構造に吸収されることなく、単結晶基板801の裏面から出射される。一方、第2発光構造から放射された光において、第3発光構造側へ出射された光は、一部が第3発光構造で吸収される。この第3発光構造に吸収された光により第3発光構造は励起されて発光する。すなわち、第2発光構造から出射された第3発光構造に吸収された光は、第3発光構造で発せられる光の波長に変換される。この光は、第2、第1発光構造に吸収されることなく、単結晶基板801の裏面から出射される。

【0075】

また、第1発光構造から放射された光のうち単結晶基板801側に出た光は、このまま単結晶基板801の裏面から出射される。一方、第1発光構造から出射された光において、第2及び第3発光構造側へ出射された光は、一部が各々の発光構造で吸収され、各々の発光構造で発せられる光の波長に変換される。これら変換された光は、前述したように、各々の発光構造からの光として単結晶基板801の裏面から出射される。このように、発光層の積層順を光の取り出し方向との位置関係を考慮して設計することにより、高効率な発光の取り出しが可能となる。なお、各発光構造間の発光波長の関係は、上述に限るものではなく、例えば、第2発光構造の発光波長を最も長くするようにしてもよい。

【0076】

例えば、P形金属電極814とn形金属電極815とを各々陽極と陰極とし、これらに電流を流して動作させ、単結晶基板801裏面より出射される光を観測すると、青みがかかった白色の光となっている。本半導体発光素子により得られる発光の色は、各活性層の構造因子、すなわち、各々の層の組成、厚さ、島状部分の径、各々の領域の周辺に結晶層（バリア層）の組成、厚さを制御することにより、変化させることが可能である。

【0077】

また、図8の半導体発光素子では、バリア層を介して3つの活性層を積層したが、これに限るものではなく、各活性層を構成する結晶の組成やこの厚さを適宜設定し、各々の発光層の発光色を設計することによって、バリア層を介して2つの活性層を積層した半導体発光素子でも、ほぼ白色の発光を得ることが出来る。

また、下部活性層805や中部活性層807を、InGaNからなる複数の島状部分から構成されたものとしても良く、InNからなる複数の島状部分から構成されたものとしてもよい。

【0078】

ここで、上述した、活性層から構成された複数の発光構造を積層した半導体発光素子に関

10

20

30

40

50

して説明する。

従来より一般には、白色光源として用いることができる半導体発光素子には、3種類の構造があった。第1は、光の三原色である赤色、緑色、及び青色の光をそれぞれ発する3種類の発光ダイオードを用い、これらより発生される光を重ねて白色光源とする構造である。

【0079】

第2は、 ZnSe 基板の上に結晶成長した ZnCdSe を井戸層とする量子井戸構造を有する青緑色発光ダイオードの発光を、基板である ZnSe を通して外部に引き出すことで、白色光源とする構造である。これは、上記量子井戸からは青緑色の発光を取り出し、取り出した光により ZnSe 基板中に存在する欠陥から SA 発光と呼ばれる深い準位からの色の発光を取り出し、これらの2つの光の混合すること、白色光を得る構造である。

10

【0080】

第3は、青色発光する発光ダイオードの半導体チップを蛍光体粉末を混ぜたプラスチックでモールドした構造である。上記蛍光体粉末は、黄色から赤色を発光する蛍光体材料から構成されたものである。半導体チップ（発光ダイオード）から発した青色によりプラスチックモールド中の蛍光体が励起され、黄色から赤色の光を発光する。この第3の構造では、蛍光体からの黄色から赤色の光と、半導体チップからの青色の光とを混合すること、白色光を得るようにしている。

【0081】

第1の構造では、三色の光用に各々発光ダイオードチップを用意する必要がある。実際に用いる構成としては、赤色、緑色、青色の光を発する合計3個の発光ダイオードチップを集積化している。第1の構造では、3色の発光ダイオードチップは、各々異なった材料で構成され、独立に3色の素子を作成した後で、同一の基板の上に集積されている。更に、第1の構造では、3個の発光ダイオードチップより発生された光の和が白色となるように、3個の発光ダイオードチップの光出力を調整する必要がある。

20

【0082】

例えば、各々の発光ダイオードチップに対する注入電流を、各々調整していた。このように、第1の構造では、素子数が多くこれらを集積する必要があると、また、各素子に対する注入電流の調整が必要であるなど、量産性を阻害するという問題があった。

【0083】

つぎに、第2の構造では、広く用いられている Si や GaAs などの半導体基板より一桁程度高価な ZnSe 基板が必要のため、素子の価格が高くなるという問題があった。更に、 ZnSe 基板を用いて半導体発光素子を製造する場合、P形の不純物（キャリア）がドーピングされた結晶層を形成するためには、分子線エビタキシャル成長方法（MBE）が必要となる。MBEは、他の成長法に比較してスルーputが小さいという問題がある。

30

【0084】

また、MBEを用いてドーピングされた結晶層が製造できても、発光効率を高くするためにはドーピングしたキャリアを活性化できるような結晶を得るためには、まず、結晶成長前の基板処理として亜鉛酸化物を造らない特殊な酸による基板のエッチングと、基板表面を荒らさない水素プラズマ処理によるMBE成長室内での基板酸化膜の除去とが必要となる。

40

【0085】

また、第2の構造を実現するためには、結晶表面の再配列を制御する必要があると、このために、成長時に同時に反射高速電子回折像を観察し、 II 族と VI 族の原料供給比 VI/II を1.1～1.3程度に制御する必要がある。これらの高度な製造技術により、初めて、第2の構造を実現するための高品質な結晶の成長が可能となる。

【0086】

発明者らは、この技術を1997年に開発し、 ZnSe 基板の上での半導体レーザの開発に世界で初めて成功した（A. Ohki, T. Ohno and T. Matsuo, "Continuous-Wave Operation of ZnSe -Based

50

d Laser Diodes HomoePitaxial 11 \times Grown on Semi-Insulation ZnSe Substrates". Electro n. Lett., 33, 11, Pp. 990-991 (1997). T. Ohno, A. Ohki and T. Matsuoaka, "Room-Temperature C W Operation of II-VI Laser Grown on ZnSe Substrate Cleaned with Hydrogen Plasma". J. Crystal Growth, 184/185, Pp. 550-553 (1998). T. Ohno, A. Ohki and T. Matsuoaka, "Surface Defect-Density ZnSe HomoePitaxial Growth". J. Vac. Sci. Technol. B., 16, 4, Pp. 2539-2545 (1998)).

【0087】

しかし、上記開発の後、工業会及び学界レベルにおいて、第2の構造に関する大きな進歩がない。これは、材料に関わる基本的な問題として、結晶自体がもろく欠陥が入りやすいためである。また、第2の構造においては、SA発光強度の問題がある。第2の構造により白色の光を得るためには、ZnSe基板の厚さを制御し、基板上の発光ダイオード構造から出力される青色の強さとSA発光強度との比を調整する必要がある。SA発光の強度は、材料の特性に大きく依存するため、この調整は、素子作製の度に毎回ZnSe基板の特性に合わせて行う必要があり、量産性を阻害する要因となっている。

【0088】

第3の構造では、注入電力の光への変換効率が、半導体チップの発光効率と蛍光体の発光効率との積となり、各発光効率が100%となることではないため、光への変換効率が低くなるという問題がある。例えば、半導体光素子の発光効率は40%程度であり、蛍光体の発光効率は50%程度であるため、第3の構造による白色発光素子における注入電力の光への変換効率は、20%程度と低い。このような第3の構造では、効率が白熱電灯と同程度であり、蛍光灯より低いいため、半導体光素子(LED)の利点が減少してしまう。

【0089】

上述したように、従来の技術では、白色光の半導体発光素子を製造するにあたって、まず、製造工程が多く、また白色光を得るための調整が必要であるなど、高輝度の白色半導体発光素子を安価に提供することが困難であった。これに対し、図8に示す半導体発光素子によれば、三色の光用に各々個別の素子チップを用意する必要が無く、特殊な製造装置や製造方法を必要とせず、複雑な調整も必要としない。従って、図8の半導体発光素子によれば、より安価に素子を提供することが可能となる。

【0090】

加えて、図8に示す本実施の形態における半導体発光素子では、従来より小さな面積で素子が形成できるので、例えば、同一の基板の上に複数の素子を同時に形成し、これらを切り出すことで半導体発光素子チップを得ようとする場合、より多くのチップを得ることが可能となる。この点においても、一般にいわれる量産効果などにより、より安価に素子を提供することが可能となる。また、素子も薄く形成することができ、より小型な装置への実装も可能となる。

【0091】

<実施の形態3>

つぎに、本発明の他の実施の形態について説明する。

図9は、本実施の形態における半導体発光素子の構成例を示す模式的な断面図である。この半導体発光素子は、3層の発光層を備えている白色発光ダイオードであり、図9では、結晶成長の膜厚方向に切断した断面を模式的に示している。この発光ダイオードは、まず結晶330 μ mの(0001)面サファイア(A1 $_2$ O $_3$ の結晶)からなる単結晶基板901の上に、GaNからなる膜厚20nmのバッファ層902、GaNからなる膜厚1

μm の半導体層908を備えている。なお、単結晶基板901は、サファイアに限るものではなく、例えば、炭化シリコン(SiC)や、酸化亜鉛(ZnO)やリチウムガレート(LiGaO₂)などの結晶から構成するようにしてもよい。

【0092】

また、半導体層908の上には、AlGaInからなる膜厚1 μm のクラッド層904、InGaAlNからなるバリア層905、InNからなる複数の島状部分が同一平面に配列された構造の層から構成された下部活性層906が形成されている。下部活性層906を構成する複数の島状部分は、例えば、図1(b)に示した島状部分105 \AA と同様に、径が2 nm 程度高さ1 nm 程度の大きさに形成されている。このように、島状部分の寸法を電子の波長関数の広がり以下とすることで、量子効果が得られるようになる。また、この島状部分の寸法によって、下部活性層906による半導体発光素子の発光波長がほぼ決定される。なお、島状部分の大きさは、電子の波長関数の広がり以下に制限するものではなく、より大きな寸法としてもよい。

【0093】

なお、島状部分は半球形状に限るものではなく、円柱や角柱などの形状であってもよい。また、島状部分は、等間隔で配列されていてもよく、各島状部分の間隔が、不均一な状態で配置されていてもよい。また、各島状部分は、各々が完全に分離した状態に形成されていても良く、島状部分を構成するInNの薄い膜でつながった状態に形成されていても良い。なお、各島状部分は、ほぼ同じ寸法に形成されているものである。

【0094】

以上のように形成された複数の島状部分よりなる下部活性層906は、InGaAlNからなるバリア層907で覆われ、バリア層907上には、In_yGa_{1-y}Nからなる量子井戸となっている中部活性層908、InGaAlNからなるバリア層909を備えている。

【0095】

また、バリア層909の上には、Siが添加されたn形のGaInからなる電極層910が形成され、この上に、Siが添加されたn形のInGaAlNからなるバリア層911が形成され、バリア層911の上には、In_xGa_{1-x}Nからなる量子井戸となっている上部活性層912が形成されている。なお、中部活性層908と上部活性層912において、 $X < Y$ である。

【0096】

また、上部活性層912上には、Mgが添加されたP形のInGaAlNからなるバリア層913が形成され、バリア層913の上には、Mgが添加されたP形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nからなる膜厚0.5 μm のクラッド層914、Mgが添加されたP形のGaInからなる膜厚0.1 μm のコンタクト層915が形成されている。

【0097】

また、コンタクト層915の上には、直径20 μm 程度の略円形の開口窓を備えたSiO₂からなる電流制限絶縁層916が形成され、電流制限絶縁層916の上には、上記開口窓を介してコンタクト層915に接触するP形金属電極917が形成されている。P形金属電極917は、図示しないが、コンタクト層915に直接接触する膜厚50 nm のパラジウム層と、この上に形成された膜厚80 nm の白金層と、この上に形成された膜厚200 nm の金層との積層構造となっている。

【0098】

なお、電極層910は、この上の各層を一部エッチング除去することで形成された露出領域を備え、この露出領域にn形金属電極918が形成されている。n形金属電極918は、図示しないが、上記露出領域に直接接触する膜厚50 nm のチタン層と、膜厚80 nm の白金層と膜厚200 nm の金層との積層構造となっている。なお、上述した半導体発光素子は、前述した図1に示す実施の形態の半導体発光素子と同様な手法により製造することができる。

【0099】

このように構成した本実施の形態における半導体発光素子は、バリア層 905 と下部活性層 906 とバリア層 907 とで第 1 発光構造を形成し、バリア層 907 と中部活性層 908 とバリア層 909 とで第 2 発光構造を形成し、バリア層 911 と上部活性層 912 とバリア層 913 とで第 3 発光構造を形成している。

【0100】

各発光構造の発光波長は、各活性層の組成や厚さを制御することによって、第 1 発光構造が最も長く、第 3 発光構造が最短としている。すなわち、光が出射する単結晶基板 901 より離れる発光構造の発光波長が短くなるように（バンドギャップが大きくなるように）形成されている。従って、電流注入により第 3 発光構造から放射された一部の光は、第 2 発光構造と第 1 発光構造とに吸収され、吸収されない部分が、単結晶基板 901 の裏面から出射される。

10

【0101】

第 2 発光構造で吸収された光により第 2 発光構造は励起され、第 2 発光構造から独自の波長の発光が生じる。この第 2 発光構造で生じた一部の発光は、第 1 発光構造に吸収され、第 1 発光構造に吸収されない部分が、単結晶基板 901 から出射される。最後に、第 1 発光構造では、前述した第 3 発光構造からの光と第 2 発光層からの光とが吸収され、吸収された光により第 3 発光構造が励起され、第 3 発光構造においても独自の波長の発光が生じる。この光も、単結晶基板 901 の裏面から出射される。

【0102】

このように、図 9 の半導体発光素子でも、第 1 ～ 第 3 発光構造の積層順を光の取り出し窓となる単結晶基板 901 との位置関係を考慮して設計することにより、損失が少なく高効率な白色光の発光を得ることが可能となる。単結晶基板 901 の裏面からは、第 1 ～ 第 3 発光構造を適宜設計することにより、赤外から可視および紫外へと広い波長範囲に渡って発光を得ることが可能となる。なお、各発光構造間の発光波長の関係は、上述に限るものではなく、例えば、第 2 発光構造の発光波長を最も長くするようにしてもよい。

20

【0103】

例えば、P 形金属電極 917 と n 形金属電極 918 とを各々陽極と陰極とし、これらに電流を流して動作させ、単結晶基板 901 裏面より出射される光を観測すると、青みがかかった白色の光となっている。本半導体発光素子により得られる発光の色は、各活性層の構造因子、すなわち、各々の層の組成、厚さ、島状部分の径、各々の領域の周辺の結晶層（バリア層）の組成、厚さを制御することにより、変化させることが可能である。

30

【0104】

また、図 9 の半導体発光素子では、バリア層を介して 3 つの活性層を積層したが、これに限るものではなく、各活性層を構成する結晶の組成やこの厚さを適宜設定し、各々の発光層の発光色を設計することによって、バリア層を介して 2 つの活性層を積層した半導体発光素子でも、ほぼ白色の発光を得ることができ。また、下部活性層 906 や中部活性層 908 を、InGaN からなる複数の島状部分から構成されたものとしても良く、InN からなる複数の島状部分から構成されたものとしてもよい。

【0105】

つぎに、製造方法について説明する。なお、各結晶層を形成するための結晶成長には、縦型成長炉を有する有機金属気相成長装置を用いる。また、室素原料は、アンモニアを用いる。なお、断らない限り、キャリアガスには水素ガスを用いる。また、成長圧力は常圧とする。

40

【0106】

はじめに、基板温度を 1050 ° とし、サファイアからなる結晶基板 901 の表面をアンモニア雰囲気中で窒化した後、基板温度を 550 ° とし、GaN を成長させたパッド層 902 を形成する。この GaN の成長において、ガリウム原料には比較的ガリウム蒸気圧の低いトリエチルガリウム (TEG) を用いる。引き続き、単結晶基板 901 を 1050 ° で 9 分間アニールし、パッド層 902 の単結晶化を行う。

50

【0107】

つぎに、単結晶基板の温度を1020℃とし、Ga_{0.9}NおよびAl_{0.1}Ga_{0.9}Nを順次成長させ、半導体層903、クラッド層904を形成する。これら気相成長におけるアルミニウム原料は、トリメチルアルミニウム(TMA)を用い、ガリウム原料は比較的蒸気圧の高いトリメチルガリウム(TMGe)を用いる。

【0108】

次いで、クラッド層904の上に、InGaAlN、In_xGa_{1-x}N、InGaAlN、In_yGa_{1-y}N、InGaAlN、Siが添加されたn形のGa_{0.9}N、Siが添加されたn形のInGaAlNを連続して成長し、バリア層905、下部活性層906、バリア層907、中部活性層908、バリア層909、電極層910、バリア層911を形成する。

10

【0109】

インジウムを含む層の結晶成長においては、InNの固相上のN平衡蒸気圧が高いので、成長温度(基板温度)を550℃とする。また、この気相成長におけるインジウム原料としては、トリメチルインジウム(TMI)を用いる。インジウムを含む層の成長におけるGa原料としては、TEGを用いる。TMGeと比較し、TEGは低温で分解し、蒸気圧が低いので、上述した結晶層の組成制御に適している。

【0110】

上述した各層の結晶成長にあたっては、金属Inの析出を防止して高品質InNを成長するために、アンモニアとTMI+TMA+TEGとの比、すなわち、V/I/Iを660000とする。また、キャリアガス及びパブリングガスとともに窒素とする。これは、水素をキャリアガスとして用いると、アンモニアの分解が抑圧されるためである(文献6)。また、Siを各層に添加させるためには、水素で希釈した濃度1PPmのシラン(SiH₄)ガスを用いる。

20

【0111】

次いで、バリア層911上に、InNを島状に成長させて複数の島状部分からなる活性層912を形成する。この島状部分の形成では、まず、バリア層911の上に膜状あるいは膜状に近い状態でInNを成長させる。このInN成長においては、InNの固相上の窒素平衡蒸気圧が高いので、基板温度を500℃とする。また、この気相成長におけるインジウム原料としては、トリメチルインジウム(TMI)を用いる。この成長にあたっては、金属Inの析出を防止して高品質InNを成長するために、アンモニアとTMIとの比、すなわち、V/I/Iを660000とする。また、キャリアガス及びパブリングガスとともに窒素とする。

30

【0112】

以上のようにして、InNを膜状に成長させた後、この膜に対して窒素雰囲気において700℃・20分間の加熱処理を行う。この加熱処理により、膜状のInNの層が、複数の島状部分となる。

次いで、活性層912上に、M₂が添加されたP形のInGaAlNを成長し、島状部分を覆うようにバリア層913を形成する。

【0113】

バリア層913を形成した後、引き続き、M₂が添加されたP形Al_{0.1}Ga_{0.9}N及びマンガンを添加されたP形Ga_{0.9}Nを順次成長させ、クラッド層914、コンタクト層915を形成する。M₂を添加するための原料としては、メチルカフタン・ビスシクロペンタ・ジエニルマグネシウム(MeCP₂M₂)を用いる。この原料は液体であり、一般に用いられている固体原料であるビスシクロペンタ・ジエニルマグネシウム(CP₂M₂)より、M₂の添加濃度の再現性が良い。

40

【0114】

バリア層913、クラッド層914、コンタクト層915を形成した後、これらの層の添加したM₂の活性化を図るために、700℃の窒素雰囲気中で30分間アニールする。

上述した各結晶層を形成した後、RFマグネトロン・スパッタ装置を用い、コンタクト層

50

915の上にSiO₂からなる電流制限絶縁層916を形成し、これを公知のフォトリソグラフィ技術とエッチング技術とにより加工し、開口窓を形成する。

【0115】

電流制限絶縁層916に開口窓を形成した後、電子ビーム蒸着装置を用い、開口窓内を含む電流制限絶縁層916の上に、膜厚50nmのニッケル、膜厚100nmの金を順に蒸着して積層し、P形金属電極917となる金属層を形成する。この後、公知のフォトリソグラフィ技術により、金属層の上にノボラック系のボシ型フォトレジストのパターンを形成し、このパターンをマスクとして下層をエッチングし、電極層910に露出領域を形成する。このエッチングにおいて、例えば、結晶層のエッチングでは、塩素ガスを用いた反応性イオンエッチングにより行えばよい。

【0116】

上記露出領域を形成するエッチングを行い、フォトレジストのパターンを除去し、結晶基板901及びこの上に形成した構造体をクリーニングした後、電極層910の露出領域に膜厚50nmのアルミニウム、膜厚200nmの金を順に蒸着してこれらをパターンニングし、n型金属電極918を形成する。以上説明したことにより、n形金属電極911までを形成した後、単結晶基板901を厚さ200μmにまで研磨して薄くして鏡面に仕上げ、これらを洗浄し、ダイヤモンド・スクライバを用いて単結晶基板901を所定の寸法に切断し、素子に切り出す。素子の寸法は、例えば約500μm角である。

【0117】

切り出した素子の、P形金属電極917とn型金属電極918を、各々陽極と陰極として所定の電流を印加して動作させれば、単結晶基板901の裏面側より発光光が得られる。得られる発光光は、例えば、青みがかった白色光である。このように、本実施の形態で得られる発光は、青みがかった白色となるが、活性層を構成する結晶層の組成や活性層の厚さを適宜制御することにより、所望の特性の発光色を得ることができ。

【0118】

また、図9の半導体発光素子では、バリア層を介して3つの活性層を積層したが、これに限るものではなく、各活性層を構成する結晶の組成やこの厚さを適宜設定し、各々の発光層の発光色を設計することで、バリア層を介して2つの活性層を積層した半導体発光素子でも、ほぼ白色の発光を得ることができる。

【0119】

<実施の形態4>

つぎに、本発明の他の実施の形態について説明する。

図10は、本実施の形態における半導体発光素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図(a)及び斜視図(b)である。ここでは、発振波長0.4μm以上の半導体レーザを例にとり、導波光が共振器内で往復する方向、すなわち、共振器の軸に垂直な断面を示す。

【0120】

この半導体レーザは、まず、厚さ330μmの(0001)面サファイア(Al₂O₃の結晶)からなる単結晶基板1001の表面に、窒化深さ1.2nmの窒化層1002を介してGaNからなる膜厚20nmのバッファ層1003、Siが添加されたn形のGaNからなる膜厚4μmの電極層1004、Siが添加されたn形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nからなる膜厚0.5μmのクラッド層1005を備えている。なお、単結晶基板1001は、サファイアに限るものではなく、例えば、炭化シリコン(SiC)や、酸化亜鉛(ZnO)やリチウムガレート(LiGaO₂)などの結晶から構成するようにしてもよい。

【0121】

また、クラッド層1005の上には、Siがドーパされたn形のGaNからなる膜厚0.6μmの導波路層1006を備え、この上に、InNからなる複数の島状部分が同一平面に配列された構造の層から構成された活性層1007が形成されている。活性層1007を構成する複数の島状部分は、例えば、図1(b)に示した島状部分105aと同様に、径が2nm程度高さ1nm程度の大きさに形成されている。このように、島状部分の寸法

10

20

30

40

50

を電子の波動関数の広がり以下とすること、量子効果が得られるようになる。また、この島状部分の寸法によって、活性層1007による半導体発光素子の発光波長がほぼ決定される。なお、島状部分の大きさは、電子の波動関数の広がり以下に制限するものではなく、より大きな寸法としてもよい。

【0122】

なお、島状部分は半球形状に限るものではなく、円柱や角柱などの形状であってもよい。また、島状部分は、等間隔で配列されていてもよく、各島状部分の間隔が、不均一な状態で配置されていてもよい。また、各島状部分は、各々が完全に分離した状態に形成されていてもよく、島状部分を構成するInNの薄い膜でつながった状態に形成されていてもよい。なお、各島状部分は、ほぼ同じ寸法に形成されているものである。

【0123】

以上のように形成された活性層1007の上には、ノンドープのGa_{0.9}Nからなる膜厚10nmの成長カバー層1008、M_{0.1}が添加されたP形のGa_{0.9}Nからなる膜厚0.55μmの導波路層1009、M_{0.1}が添加されたP形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nからなる膜厚0.5μmのクラッド層1010、M_{0.1}が添加されたP形のGa_{0.9}Nからなる膜厚0.1μmのコンタクト層1011が形成されている。

【0124】

また、コンタクト層1011の上には、電流注入領域を制限するための幅2μm程度の溝を構えたSiO₂からなる電流制限絶縁層1012が形成されている。なお、上記溝は、本半導体レーサの共振器における光の往復方向に平行に形成されている。電流制限絶縁層1012の上には、上記溝を介してコンタクト層1011に接触するP形金属電極1013が形成されている。P形金属電極1013は、図示しないが、コンタクト層1011に直接接触する膜厚50nmのパラジウム層と、この上に形成された膜厚30nmの白金層と、この上に形成された膜厚200nmの金層との積層構造となっている。

【0125】

なお、電極層1004は、この上の各層を一部エッチングすることによって形成された露出領域を構え、この露出領域にn形金属電極1014を備えている。n形金属電極1014は、図示しないが、上記露出領域に直接接触する膜厚50nmのチタン層と、膜厚30nmの白金層と膜厚200nmの金層との積層構造となっている。また、図10に示す半導体レーサの共振器長は、約500μmである。

【0126】

以上に説明した図10の半導体レーサを、ジャンクション・アップでヒートシンクの上に載置し、室温で直流電流で測定した光出力-電流特性(CW特性)、及び、電圧-電流特性の結果を図11に示す。図10の半導体レーサは、室温で値電流80mAでCW発振した。この発振波長は、1.60μmであった。このときの動作電圧は2.7Vであった。また、ビルトイン電圧V_bは、1.5V程度である。

【0127】

従来のように、活性層を含む発光構造にIn_{1-x}Ga_xN (0<x<0.4)を用いた場合、ビルトイン電圧V_bは4V弱である。これに比較し、図10に示す半導体レーサのビルトイン電圧が低いのは、活性層1007にバンドギャップの小さいInNを用いているためである。なお、図10の半導体レーサでは、活性層1007にInNを用いる例を示したが、活性層にInNよりバンドギャップの大きいIn_{1-x-y}Ga_xAl_yN (0≤x, y≤1, 0≤x+y<1)を用いてもよく、この場合、例えば波長0.4μmと、発振波長のより短波長化が可能である。

なお、本実施の形態においても、活性層1007を、複数の島状部分からなる層と成長カバー層(バリア層)とを複数層積層した構造としてもよい。

【0128】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明では、半導体発光素子の活性層を、オージェ効果が小さく、分離した状態で結晶成長しやすいInGaAlN系の材料からなる複数の島状部分から構

10

20

30

40

50

成した。この結果、本実施の形態によれば、発光特性がよい InGaAlN などの窒化物半導体材料を用いた半導体発光素子を、より特性が良くより製造しやすい状態で提供できるようになるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態における半導体発光素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図 (a) 及び部分的な斜視図 (b) である。

【図2】気相成長時の各温度における気相と固相の原料組成比の比較を示す特性図である。

【図3】実験と計算とから求めた $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x, y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$) の非混和領域を示す相図である。

10

【図4】窒素原料であるアンモニアの成長炉への供給量とインジウム原料であるトリメチルインジウム (TMI) の供給量との比アンモニア/Inを変えて成長した InN の X 線回折スペクトルを示す特性図である。

【図5】 V/I を 660000 とした条件で形成した InN 膜の吸収の二乗と光子エネルギーとの関係を示す特性図である。

【図6】 V/I を 660000 とした条件で形成した InN 膜の室温で測定したフォトルミネッセンスを示す特性図である。

【図7】 $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x, y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$) の E_g と α 軸の格子定数 a との関係を示す特性図である。

【図8】本発明の他の実施の形態における半導体発光素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図である。

20

【図9】本発明の他の実施の形態における半導体発光素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図である。

【図10】本発明の他の実施の形態における半導体発光素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図 (a) 及び部分的な斜視図 (b) である。

【図11】図10の半導体レーザを、ジャンクション・アップでヒートシンクの上に載置し、室温で直流電流で測定した光出力-電流特性 (CW 特性)、及び、電圧-電流特性の結果を示す特性図である。

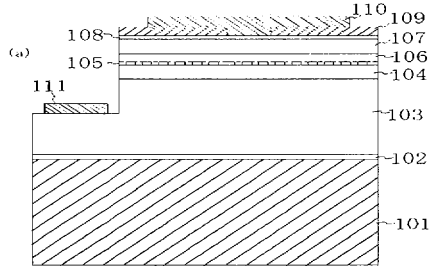
【図12】キャリア・オーバーフローを説明するための模式的なバンド図である。

【符号の説明】

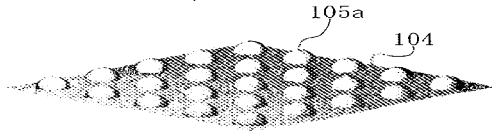
30

101 単結晶基板、102 バッファ層、103 電極層、104 クラッド層、105 活性層、105a 島状部分、106 成長カバー層、107 クラッド層、108 コンタクト層、109 電流制限絶縁層、110 P 形金属電極、111 n 形金属電極。

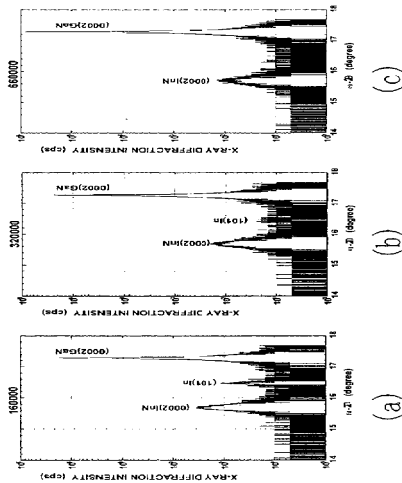
【図 1】



(a)



【図 4】

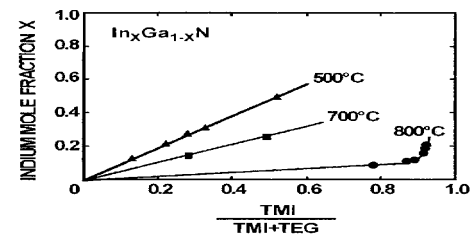


(c)

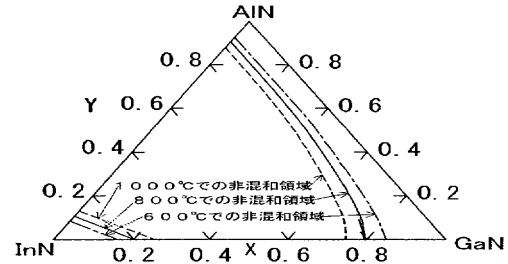
(b)

(a)

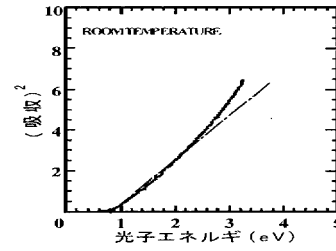
【図 2】



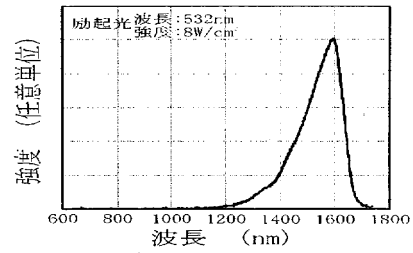
【図 3】



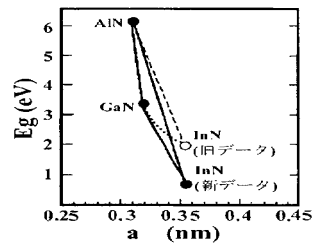
【図 5】



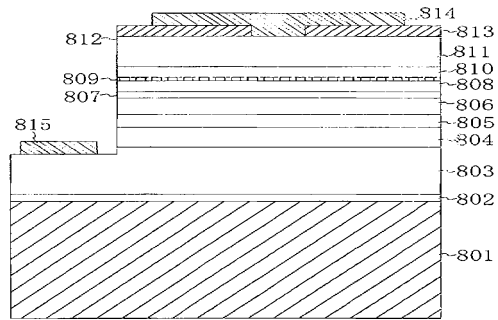
【図 6】



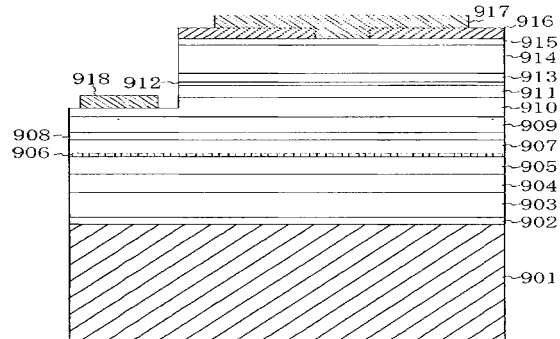
【図 7】



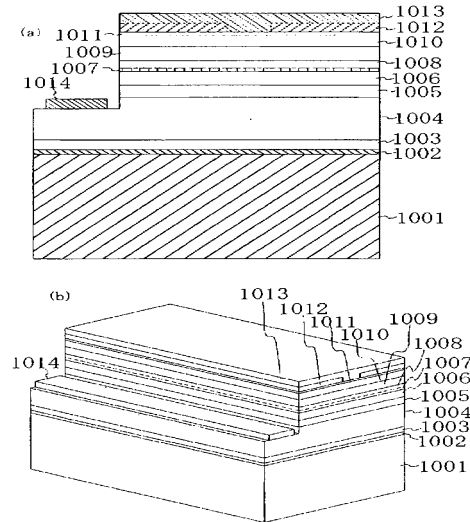
【図 8】



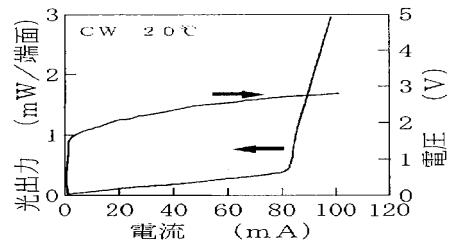
【図 9】



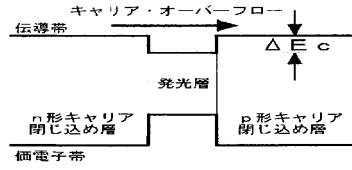
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F073 AA03 AA42 AA61 AA75 BA02 BA03 CA17 CB05 CB14 CB22
DA05 EA02 EA24 EA29